

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-022148

(43)Date of publication of application : 21.01.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 07-169912

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 05.07.1995

(72)Inventor : TABATA KENICHI
TAKAHATA HIROYUKI
SUZUKI YOSHIO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a toner composition excellent in low temp. fixing property, capable of obtaining a high quality image having no void, small in concn. nonuniformity, having sufficient fluidity of the toner and free from the falling of an external additive by incorporating an urethane compound and sticking specific fine particles to the surface of the toner as the external additive.

SOLUTION: In the electrophotographic toner composition composed of at least a binder resin consisting essentially of a polyester resin and a coloring agent, the urethane compound is added and the fine particles 0.005-0.5 μ m in the average particle diameter of primary particles are stuck to the surface of the toner in the ratio of 2.0-3.0wt.% per the toner composition. In this case, the urethane compound, which is not restricted if it is a compound having urethane bond in the molecule, is prepared by allowing one or more kinds of isocyanate compounds to react with one or more kinds of alcohol compounds. The method for externally adding the fine particle in the toner is particularly not restricted, but the usual homogenizer or Henshel mixer is preferably used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-22148

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G 9/08	3 3 1
	9/08			3 6 5
				3 7 4
				3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-169912

(22) 出願日 平成7年(1995)7月5日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 田畑 憲一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 高畑 洋行

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 鈴木 祥生

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 電子写真トナー用組成物

(57) 【要約】

【構成】 ポリエステル系樹脂、着色剤、ウレタン化合物、特定の粒子径および添加量の微粒子を配合したフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。

【効果】 低温定着性が優れ、また流動性が高く濃度ムラの少ない、ボイドのない、高画質な画像が得られ、さらに外添材微粒子の離脱がほとんど発生しないので、フラッシュ定着方式として最適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともポリエステル系樹脂を主成分とする結着樹脂と着色剤からなる電子写真トナー用組成物がウレタン化合物を含有し、かつ外添材として1次粒子の平均粒子径が0.005～0.5μmの微粒子をトナー組成物に対して2.0～3.0重量%の割合でトナー表面に付着させたことを特徴とするフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。

【請求項2】外添材として、1次粒子の平均粒子径が0.005～0.05μmのシリカ微粒子および0.05～0.5μmの樹脂微粒子を用いることを特徴とする請求項1に記載のフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。



(式中、R¹は脂肪族または芳香族炭化水素基、mは10以上の整数、nは1～2m+1の奇数である)

【請求項6】ウレタン化合物が下式(2)で表される長鎖脂肪族炭化水素基含有ウレタン化合物であることを特*



(式中、R²は脂肪族炭化水素基、1は0～3の整数、mは10以上の整数、nは1～2m+1の奇数である)

【請求項7】ウレタン化合物が下式(3)で表される長鎖脂肪族炭化水素基含有ウレタン化合物であることを特★



(式中、R³は脂肪族炭化水素基、1は0～3の整数、mは10以上の整数、nは1～2m+1の奇数である)

【請求項8】ウレタン化合物が下式(4)で表されるウレタン化合物であることを特徴とする請求項1～3のい☆



(式中、R⁴は脂肪族炭化水素基、1は0～3の整数、mは10以上の整数、nは1～2m+1の奇数である)

【請求項9】全組成物100重量部に対して長鎖脂肪族炭化水素基を有するウレタン化合物の含有量が0.1～20重量部であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。

*【請求項3】トナー用組成物の平均粒子径が7.0～9.0μm、かさ密度が0.35～0.40g/cm³であることを特徴とする請求項1または2に記載のフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。

【請求項4】ウレタン化合物が炭素数10以上の長鎖脂肪族炭化水素基を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。

【請求項5】ウレタン化合物が下式(1)で表される長鎖脂肪族炭化水素基含有ウレタン化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。

【化1】

(1)

※徴とする請求項1～3のいずれかに記載のフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。

【化2】

★徴とする請求項1～3のいずれかに記載のフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。

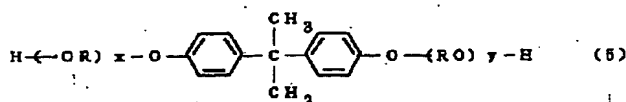
【化3】

☆いずれかに記載のフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。

【化4】

【請求項10】ポリエステル系樹脂のジオール成分中の80モル%以上が下式(5)で表されるビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。

【化5】



(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値が2～7である。)

【請求項11】ポリエステル系樹脂の酸成分中の80モル%以上がテレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、炭素数1～4のアルコールとこれら酸のアルキルエステルから選ばれた1種以上の化合物であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のフラッシュ定着電子写真トナー用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真における静電潜像を現像するための現像用粉体（以下トナー組成物と記す）、とりわけフラッシュ定着方式に適した電子写真トナー用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真プリンターにおける画像定着方式としては、電熱ヒーターの加熱雰囲気中を通過させるオープン定着方式、少なくとも一方が加熱ロールである一組のロール間を通過させる熱ロール定着方式、一組の剛性ロール間を常温で通過させる圧力定着方式、フラッシュ定着方式、などが知られている。

【0003】フラッシュ定着方式は、トナーの可視像にキセノンまたはハロゲンの発光スペクトルをミリ秒以下の短時間照射してその輻射熱により紙面上に定着させる方法で、定着に要する時間が極めて短時間であるため高速度印字・高速度定着に適した定着方式である。

【0004】しかしながら、フラッシュ定着方式は、

(1) 非接触定着であるため周囲へのエネルギー散逸の割合が高く、消費電力の大きい定着方式であること、

(2) 高エネルギーのフラッシュ光の照射によりトナー組成物の表面温度は瞬間的に数百度の高温に達し、トナー用組成物中の樹脂や添加剤の一部から分解生成物が発生すること、(3) ボイドと呼ばれる画像不良が発生し易いこと、などの問題点があった。

【0005】ボイドとはフラッシュ定着時に画像上に発生するスポンジの穴のような白抜け部分を指す。発生メカニズムは必ずしも明かではないが、非接触定着のため定着時にトナーおよび被印刷体に圧力がかからないこと、および極めて短時間に高エネルギーをうけるためトナーの熔融粘度が極端に低下し、表面張力によって溶融トナーが凝集することによると考えられる。即ち、溶融したトナーの粘性よりも表面張力が大きい場合ボイドが発生する。また、ボイドが生じると、定着性も損なわれる。

【0006】(1)の問題点に対しては、定着性・低温定着性の向上により消費電力を抑制する方法が提案されている。すなわち、市場においては定着性に関する要求が強く、より少ないエネルギーで、より高い定着強度を示すトナーが求められている。熱ロール定着時の定着性を向上させる方法としては、ウレタン結合などの特定の化学結合を結着樹脂に導入して、化学的に変性した結着樹脂を用いるトナー組成物を用いる方法（特開昭63-49768号公報、特開平3-31858号公報、特開平4-361271号公報）など、またフラッシュ定着時の定着性を向上させる方法としては、ポリオレフィンなどの粘度降下剤を添加する方法（特開昭58-215660号公報）など、が知られているが、これらとてフラッシュ光照射による高温のため、添加剤の一部が分解してガス化し悪臭を放ったり、ボイドが激しく発生するという欠点があった。

【0007】(2)の問題点に対しては、フラッシュ定着方式のプリンタでは一般に、フラッシュ定着時の分解生成物を除去すべくフラッシュ定着部においてこれら分解成分を吸引し、濾布（フィルター）を通して分解生成物を吸着・捕集する方法が採用されている。しかしながら、樹脂や添加剤から発生する分解生成物の他に外添材として用いる微粒子も濾布を目詰まりさせ、濾布の寿命を短縮化させる原因の1つであることを見出した。

【0008】ここで、微粒子を外添材として用いることについてその背景を述べると、プリンタにおける高画質化の流れはフラッシュ定着方式のプリンタにおいても例外ではなく、画像の高解像度化、トナーの小粒子径化が行われており、これまで10～15μmであったトナーの平均粒子径を7～9μmに小粒子径化することにより高解像度化が図られている。トナーの小粒子径化により生じる問題点として、トナー粒子同士のファンデルワールス力の増加によりトナーの流動性が低下することが挙げられる。トナーの流動性の不足は、プリンタ現像部へのトナーの供給の不良となり、濃度ムラなどの画像不良が発生するという問題点があった。

【0009】トナーの流動性を向上させる方法は種々提案されているが、流動性向上材としての外添材の添加量を増加させる方法が一般的であった。この方法は、トナー表面に微粒子を付着させて凹凸を形成することによりトナーとトナーの平均的な距離を広げ、トナー粒子間のファンデルワールス力を小さくして流動性を高める方法である。しかしながら、大量の外添材は流動性向上には有効であるが、トナーへの付着が不十分な微粒子および遊離の、トナーに付着していない微粒子が存在するた

め、微粒子の多くがフラッシュ定着時の吸引によりトナー表面から離脱し、そして先に述べたような濾布の目詰まりを発生させ、濾布の寿命を短縮させるという問題につながるのである。

【0010】このようなトナーの小粒子径化、外添材添加量の増加によるトナー表面からの外添材の離脱を防ぐ方法として、機械的衝撃力、湿式媒体の利用、加熱溶融などの方法により外添材微粒子をトナー表面に埋め込み、固着させるという方法（特開昭56-81853号公報、特開昭62-226162号公報、特開昭63-131149号公報、特開平1-105261号公報）などが開示されている。しかしながら、これら方法によりトナー粒子表面に微粒子を埋め込み、固着させると、トナー粒子からの微粒子の離脱は生じなくなるものの、微粒子自身が完全に固定化されるため十分な流動性が得られなかった。

【0011】（3）の問題点に対しては、フラッシュ定着時のボイドを抑制する方法として、特定の組成、物性を有する結着樹脂を用いる方法（特開平5-107805号公報）、特定の物性を有する樹脂微粒子を添加する方法（特開平4-328576号公報、特開平4-328578号公報）などが知られているが、これらとてより少ないエネルギーで所定の定着強度が得られる、いわゆる低温定着に対しては必ずしも十分でないばかりか、定着時の吸引による外添材の離脱、濾布の寿命の極端な短縮化という問題点があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、低温定着性が優れ、ボイドのない高画質な画像が得られ、また、濃度ムラの少ない、十分なトナー流動性を有すると同時にフラッシュ定着時の吸引による外添材の脱落のないフラッシュ定着電子写真用トナー組成物について鋭意検討した結果、少なくともポリエステル系樹脂を主成分とする結着樹脂および着色剤からなる電子写真トナー用組成物がウレタン化合物を含有し、かつ外添材として1次粒子の平均粒子径が0.005~0.5μmの微粒子をトナー組成物に対して2.0~3.0重量%の割合でトナー表面に付着させたことを特徴とするトナー組成物が所期の目的を達することを見出し、本発明に到達した。

【0013】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、少なくともポリエステル系樹脂を主成分とする結着樹脂および

*び着色剤からなる電子写真トナー用組成物がウレタン化合物を含有し、かつ外添材として1次粒子の平均粒子径が0.005~0.5μmの微粒子をトナー組成物に対して2.0~3.0重量%の割合でトナー表面に付着させたことを特徴とするフラッシュ定着電子写真トナー用組成物を提供するものである。

【0014】本発明におけるポリエステル系樹脂の製造方法は特に限定されるものではないが、有機金属化合物、金属酸化物、非金属酸化物から選ばれた1つまたは2つ以上の化合物の存在下または非存在下において、ジおよび/またはポリカルボン酸成分とジおよび/またはポリオール成分を不活性ガス雰囲気中において130~280℃の温度で縮合重合して得る方法が挙げられる。この際、重合の任意の段階で減圧条件下に製造することもできる。

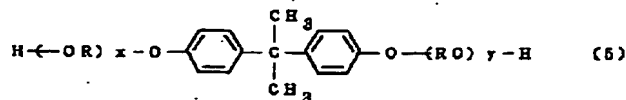
【0015】ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、α-アルキル（またはアルケニル）コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、α-アルキル（またはアルケニル）マロン酸、またはこれらの無水物、炭素数1~4の低級アルキルエステルを挙げることができる。このうち、テレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸およびこれら酸と炭素数1~4の低級アルコールからなる低級アルキルエステルが好ましく用いられ、酸成分中の80モル%以上を占めることが好ましい。

【0016】また、ポリカルボン酸成分としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸（トリメシン酸）、またはこれらの無水物、炭素数1~4の低級アルキルエステルを挙げることができる。

【0017】ジオール成分としては、式（5）で示されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ビスフェノールAなどのビスフェノール類を挙げることができる。

【0018】

【化6】



（式中、Rはエチレンまたはプロピレン基、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値が2~

7である。）このうち、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物が好ましく用いられ、ジオール成分中

の80モル%以上を占めることが好ましい。さらに好ましくはポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、またはポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが用いられる。

【0019】ポリオール成分としては、ソルビトール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどを挙げることができる。

【0020】本発明における着色剤は、カーボンブラック、鉄黒などの無機顔料や、有彩色の染料および有機顔料などが使用できる。

【0021】本発明におけるウレタン化合物は、分子中にウレタン結合を有する化合物であれば特に限定されないが、通常、1種類または2種類以上のイソシアネート化合物と1種類または2種類以上のアルコール化合物とを反応させて調製することができる。

【0022】イソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂環式イソシアネート、o-トリルイソシアネート、m-トリルイソシアネート、p-トリルイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリレン-2,4,6-トリイソシアネートなどの芳香環を有するイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートなどが好ましく用いられ、o-トリルイソシアネート、m-トリルイソシアネート、p-トリルイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネートとトリレン-2,6-ジイソシアネートの混合物、などが特に好ましく用いられる。

【0023】本発明の微粒子としては、平均粒径が0.005~0.5 μ mの無機微粒子、樹脂微粒子が用いられる。平均粒径が0.005 μ mよりも小さいと、微粒子同士の凝集性が大きくなりトナーから離脱し易くなり、平均粒径が0.5 μ mよりも大きくなると流動性の向上効果が小さい。無機微粒子としては、シリカ、酸化チタン、アルミナなどを挙げることができるが、高い流動性が得られる点から疎水処理されたシリカ微粒子が好ましい。また、樹脂微粒子としては、ポリメチルメタクリレート樹脂微粒子、ポリ(スチレン-アクリレート)共重合体樹脂微粒子、フルオロオレフィン樹脂微粒

子、シリコン樹脂微粒子などの樹脂微粒子を挙げることができる。さらに、平均粒径0.005~0.05 μ mのシリカ微粒子と平均粒径0.05~0.5 μ mの樹脂微粒子を併用することが特に好ましい。また、平均粒径0.005~0.05 μ mのシリカ微粒子と平均粒径0.05~0.5 μ mの樹脂微粒子の併用にあたっては、両微粒子の添加量の割合は、70対30~100/0が極めて良好な結果を与える。

【0024】また、微粒子は、トナーに対して2.0~3.0重量%の割合でトナー表面に付着させて用いられる。微粒子の添加量がトナーに対して2.0重量%よりも小さいとトナーの流動性が小さいため濃度ムラが大きくなり、3.0重量%よりも大きいとウレタン化合物と併用したとしても微粒子の離脱の割合が大きくなる。さらに、微粒子は、トナーに対して2.1~2.7重量%の割合でトナー表面に付着させて用いることが好ましい。

【0025】微粒子をトナーに外添させる方法は特に限定されるものではないが、通常の高速攪拌装置であるホモジナイザーやヘンシェルミキサーが好ましく用いられる。

【0026】ウレタン化合物と上記の微粒子を併用して配合することが定着性の向上、ボイドレス、良好な流動性、外添材の離脱の抑制につながる理由は必ずしも明確ではないが、ウレタン化合物はポリエステル系樹脂よりも粘着力が強く、シリカなどの微粒子は、トナー表面のポリエステル系樹脂の箇所よりもウレタン化合物の箇所により強く付着し易いと考えられる。しかしながら、ウレタン化合物と微粒子の付着は埋め込みや固着とは異なり、微粒子自体の運動が可能な程度の付着であり、したがって微粒子の離脱の抑制とトナー流動性の両者が両立可能となったものと推察する。加えて、ウレタン化合物が被印刷体である一般の連続紙、カット紙に対し親和性が高く、より密着し易いこと、またウレタン化合物とポリエステル系樹脂との相溶性が優れているおり、ウレタン化合物がポリエステル系樹脂に極めて均質に分散することにより定着性が向上すると同時に、フラッシュ光照射時のトナー組成物の熔融粘度と表面張力の関係がボイドを発生させないような適切な関係にあることが定着性の向上、ボイドレス、の理由であると考えられる。

【0027】また、本発明におけるウレタン化合物は、炭素数10以上の長鎖脂肪族炭化水素基を有することが好ましい。長鎖脂肪族炭化水素基を有するウレタン化合物が本発明において好ましい効果を与える理由は明確ではないが、ポリエステル系樹脂中のエステル結合や末端のカルボキシル基や水酸基などの極性成分に対し、長鎖脂肪族炭化水素基は炭化水素からなる非極性成分であることが重要と考えられる。すなわち、極性の近いもの同士は親和性が高いという経験則によれば、ポリエステル系樹脂は長鎖脂肪族炭化水素基含有ウレタン化合物中の

9

ウレタン基部分と親和性が高く、一方長鎖脂肪族炭化水素基含有ウレタン化合物中の長鎖脂肪族炭化水素基部分はポリエステル系樹脂への親和性は低い。したがって、ウレタン結合のポリエステル系樹脂への親和力と長鎖脂肪族炭化水素基の表面析出力が協同して働くことにより、トナー表面に易付着性の箇所が添加量見合いよりも高い割合で存在し、トナー表面のウレタン化合物の箇所に付着した微粒子はポリエステル系樹脂に付着した微粒子*

10

* 子よりも付着力が大きく、より一層の微粒子の離脱の抑制と高いトナー流動性が両立できる。

【0028】長鎖脂肪族炭化水素基が、イソシアネート化合物とアルコール化合物の内、アルコール化合物側に用いられ、調製された、下式(1)で示されるウレタン化合物がさらに好ましい。

【0029】

【化7】



(式中、 R^1 は脂肪族または芳香族炭化水素基、 m は10以上の整数、 n は $1 \sim 2m+1$ の奇数である) ※れる長鎖脂肪族アルコール由来の芳香族ウレタン化合物が特に好ましい。
加えて、長鎖脂肪族アルコールと芳香族イソシアネート化合物から得られる下式(2)、(3)、(4)で示さ※



(式中、 R^2 は脂肪族炭化水素基、 1 は $0 \sim 3$ の整数、 $20 \star$ 【化9】
 m は10以上の整数、 n は $1 \sim 2m+1$ の奇数である) \star



(式中、 R^3 は脂肪族炭化水素基、 1 は $0 \sim 3$ の整数、 \star 【化10】
 m は10以上の整数、 n は $1 \sim 2m+1$ の奇数である) \star



(式中、 R^4 は脂肪族炭化水素基、 1 は $0 \sim 3$ の整数、 m は10以上の整数、 n は $1 \sim 2m+1$ の奇数である)
本発明において、全組成物100重量部中のウレタン化合物の含有量は、0.1～20重量部が好ましく、1～10重量部がさらに好ましい。ウレタン化合物の含有量が0.1重量部に満たない場合には十分な定着性が得られず、フラッシュ定着時に画像上に発生するボイドを抑制する効果も得られない。さらに、微粒子の離脱抑制の効果もない。ウレタン化合物の含有量が20重量部を越え

ると高温下での保存においてトナー粒子同士のブロッキングが発生し、トナー凝集物が生成する。
【0031】本発明のトナー用組成物の平均粒子径は7.0～9.0 μm が好ましい。トナーの平均粒子径が9.0 μm を越える場合には、トナー同士のファンデルワールス力が小さいため微粒子の添加はほとんど不必要であり、したがって本発明のようにウレタン化合物と微粒子を併用して微粒子の離脱防止を図ることは不要である。また、トナーの平均粒子径が7.0 μm よりも小さいとトナー同士のファンデルワールス力が強すぎて本発

明の方法を用いても十分な流動性をトナーに付与することができない。

【0032】本発明において、トナー流動性の指標としてのかさ密度は0.35～0.40 g/cm^3 が好ましい。かさ密度が0.35 g/cm^3 よりも小さいとトナーの流動性が不足するため、トナーの供給不良が生じ、濃度ムラが大きく、画質が低下することになる。一方、かさ密度が0.40 g/cm^3 よりも大きいとトナー表面に十分に付着していない微粒子が高い割合で存在するため、微粒子の離脱による濾布の目詰まりを生じ、濾布の寿命が著しく短縮する。

【0033】本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の帯電制御剤や分散剤、オフセット防止剤を含有することができる。帯電制御剤としては、公知のものであれば正および負いずれの帯電制御剤も使用することができる。正帯電制御剤としては、ニグロシン、第4級アンモニウム塩化合物などが、負帯電制御剤としては、含金属アゾ化合物、サリチル酸誘導体の金属化合物などが使用できる。

【0034】本発明の組成物の製造方法は特に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂の軟化点以上の温度において、結着樹脂、着色剤、長鎖脂肪族炭化水素基を有するウレタン化合物、および必要に応じて帯電制御剤、離型剤などの種々の添加剤を押出機を用いて均一に熔融混練する方法が挙げられる。

【0035】得られた組成物は、通常の粉碎、分級工程を経て、粉体の形でトナーとして使用される。この時に、クリーニング剤、滑剤をトナー粒子に外添して用いてもよい。

【0036】本発明の電子写真トナー用組成物は、フラッシュ定着用電子写真トナー用組成物として用いられる。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の部数はすべて重量基準である。

【0038】[参考例1]

ポリエステル系結着樹脂-1の調製

ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン45.5部、イソフタル酸3.3部、フマル酸7.0部、無水トリメリット酸0.6部を、0.3部(全単量体重量の0.5重量%)のジブチル錫オキシドと共に、ステンレス製攪拌翼、コンデンサー付き留出口、窒素導入口、を備え付けた試験管に仕込み、オイルバス中で窒素気流下にてエステル化およびエステル交換反応を行った。反応条件は、220℃にて2時間、250℃にて2時間加熱後、予め反応させておいた1-デカノール0.63部と無水トリメリット酸0.77部の反応混合物を添加してさらに最終重合温度260℃にて30mmHg以下の減圧下に1時間反応させて重合を完了させた。

【0039】得られた樹脂は、数平均分子量3600、重量平均分子量73900、酸価15mg KOH/g、水酸基価35mg KOH/g、ガラス転移点64℃、軟化点137℃、高化式フローテストによる熔融粘度は、10⁶ポイズ到達温度が100℃、10⁵到達温度が122℃であった。

【0040】以下、この結着樹脂を、“ポリエステル系結着樹脂-1”と記す。

【0041】[参考例2]まず、当該実験室の雰囲気において離脱微粒子測定試験を次のような方法で行った。

【0042】トナーから離脱した微粒子の個数を定量的に測定するためにパーティクルカウンタ(LAS-X-CRT:米国PMS社製)を用いた。0.10ft³/minの割合で吸引しながら、6秒間サンプリングを行い、その間に吸引した粉塵・微粒子の個数を測定した。レンジA(0.11~0.14μm)、レンジB(0.14~0.18μm)、レンジC(0.18~0.30μm)、レンジD(0.30~0.40)、レンジE

(0.40~0.52μm)、レンジF(0.52~1.25μm)の各測定レンジにおいて測定を行った。測定は各レンジ3回行い、平均値を採った。

【0043】[参考例3]”ポリエステル系樹脂-1”90部、カーボンブラック(MA-100:三菱化学製)8部、負帯電性帯電制御剤2部(T-77:保土ヶ谷化学工業製)、を攪拌混合後、140℃に設定した2軸押出機にて熔融混練し、冷却した後、粉碎・分級を行い、平均粒径13.1μmのトナーを得た。さらに、トナー100部に対し、疎水性シリカ微粒子(R972:日本アエロジル製)0.15部を攪拌機(スーパーミキサ=SMB-20:カワタ製)にて攪拌混合して、負帯電性トナーを得た。

【0044】負帯電性トナー4重量部に対して、フェライトキャリア96重量部からなる現像剤を調製し、フラッシュ定着方式のプリンター(T8400:東レエンジニアリング製)にて画像出しを行い、離脱微粒子測定試験、定着性試験、画質試験、流動性試験を行った。

【0045】離脱微粒子測定試験:フラッシュ定着部および吸引部の構成の概要を図1に示した。パーティクルカウンターサンプリング部にビニルチューブ接続し、濾布を通過する前のエアを吸引し、粉塵・微粒子の粒子数を参考例2と同様の方法で測定した。図1中の矢印は定着部付近の空気の流れの方向、および記録用紙の移動方向を示す。

【0046】定着性試験:キセノンランプに印加されるフラッシュ電圧を下げてフラッシュエネルギーを標準値から30%省エネルギーした状態、18%省エネルギーした状態、標準状態の3条件で角ベタボタンを画像出しし、テープ剥離試験を行った。テープ剥離前と剥離後の反射濃度を反射濃度計(RD918:マクベス社製)で測定測定し、その保持率を求めた。

【0047】画質試験:標準のフラッシュ電圧で格子ボタンを画像出しし、画像を50倍のルーペで覗き、ボイドの有無を判定した。

【0048】流動性試験(1):トナー流動性の指標として、トナーのかさ密度をJIS-K5101の方法にしたがって測定した。

【0049】流動性試験(2):11×15インチの記録用紙に1/2インチ角ベタボタン(主走査方向に15行、副走査方向11列の角ベタを等間隔に15×11個配置したボタン)を画像出しし、1ページ内の角ベタの反射濃度を反射濃度計(RD918)にて15×11個の全数測定し、反射濃度の最大値と最小値な差を“ページ内濃度ムラ”として求めた。したがって、ページ内濃度ムラはその値が小さい方がムラのない良好な画像であることを示す。

【0050】[実施例1]”ポリエステル系樹脂-1”87部、カーボンブラック(MA-100:三菱化学製)8部、負帯電性帯電制御剤(T-77:保土ヶ谷化

10

20

30

40

50

学工業製) 2部、長鎖脂肪族炭化水素基含有ウレタン化合物(NPS-6010:日本精蝋製、式(2)においてR'がメチル基、 $l=1$ 、 $m=14\sim 18$ 、 $n=2m+1$ 、融点75度、酸価11mg KOH/g) 3部、を攪拌混合後、140℃に設定した2軸押出機にて熔融混練し、冷却した後、粉碎・分級を行い、平均粒径8.2μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ微粒子(R972:日本アエロジル製、平均粒子径0.016μm、ジメチルジクロロシランにより疎水化处理)および樹脂微粒子(アクリル系重合体微粒子MP-1201: 10 綜研化学製、平均粒子径0.4μm)をトナー100部に対してそれぞれ1.8部、0.2部合計2.0部添加し、攪拌機(スーパーミキサーSMB-20:カワタ製)にて攪拌混合して、負帯電性トナーを得た。

【0051】[実施例2]”ポリエステル系樹脂-1” 82部、カーボンブラック(BLACK PEARLS 800:キャボット社製) 6部、負帯電性帯電制御剤(E-81:オリエント化学工業製) 4部、長鎖脂肪族炭化水素基含有ウレタン化合物(HAD-5670:日本精蝋製、式(3)においてR'がメチル基、 $l=1$ 、 $m=14\sim 18$ 、 $n=2m+1$ 、融点103度、酸価 20 0.5mg KOH/g) 8部を攪拌混合後、140℃に設定した2軸押出機にて熔融混練し、冷却した後、粉碎・分級を行い、平均粒径7.2μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ微粒子(TS-720:キャボット社製、平均粒子径0.016μm、ジメチルジクロロシランにより疎水化处理)および樹脂微粒子(ポリフッ化ビニリデン微粒子カイナ-301F:ペンウォルト社製、粒子径約0.2μm)をトナー100部に対してそれぞれ2.7部、0.3部合計3.0部添加し、攪拌機(スーパーミキサーSMB-20:カワタ製)にて攪拌混合して、負帯電性トナーを得た。

【0052】[比較例1]”ポリエステル系樹脂-1” 87部、カーボンブラック(MA-100:三菱化学製) 8部、負帯電性帯電制御剤(T-77:保土ヶ谷化学工業製) 2部、を攪拌混合後、140℃に設定した2軸押出機にて熔融混練し、冷却した後、粉碎・分級を行い、平均粒径8.2μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ微粒子(R972:日本アエロジル製、平均粒子径0.016μm、ジメチルジクロロシランにより疎 40

水化处理)をトナー100部に対して2.5部添加し、攪拌機(スーパーミキサーSMB-20:カワタ製)にて攪拌混合して、負帯電性トナーを得た。

【0053】[比較例2]”ポリエステル系樹脂-1” 82部、カーボンブラック(BLACK PEARLS 800:キャボット社製) 6部、負帯電性帯電制御剤(E-81:オリエント化学工業製) 4部、長鎖脂肪族炭化水素基含有ウレタン化合物(HAD-5670:日本精蝋製、式(3)においてR'がメチル基、 $l=1$ 、 $m=14\sim 18$ 、 $n=2m+1$ 、融点103度、酸価 0.5mg KOH/g) 8部を攪拌混合後、140℃に設定した2軸押出機にて熔融混練し、冷却した後、粉碎・分級を行い、平均粒径7.5μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ微粒子(TS-720:キャボット社製、平均粒子径0.016μm、ジメチルジクロロシランにより疎水化处理)をトナー100部に対して1. 0部添加し、攪拌機(スーパーミキサーSMB-20: 0 カワタ製)にて攪拌混合して、負帯電性トナーを得た。

【0054】[比較例3]”ポリエステル系樹脂-1” 90部、カーボンブラック(BLACK PEARLS 800:キャボット社製) 6部、負帯電性帯電制御剤(E-81:オリエント化学工業製) 4部、を攪拌混合後、140℃に設定した2軸押出機にて熔融混練し、冷却した後、粉碎・分級を行い、平均粒径7.5μmのトナーを得た。さらに、樹脂微粒子(トレフィルR-925:東レダウコーニングシリコン製、平均粒子径0.5μm、)をトナー100部に対して5.0部添加し、攪拌機(スーパーミキサーSMB-20:カワタ製)にて攪拌混合して、負帯電性トナーを得た。

【0055】実施例1~2、比較例1~3の負帯電性トナー4重量部に対して、フェライトキャリア96重量部からなる現像剤を調製し、フラッシュ定着方式のプリンター(T8400:東レエンジニアリング製)にて画像出しを行い、離脱微粒子測定試験、定着性試験、画質試験、流動性試験を行った。

【0056】参考例2~3、実施例1~2、比較例1~3の離脱微粒子測定試験の結果を表1にまとめた。

【0057】

【表1】

【表1】

	離脱微粒子測定試験 (3回の平均値)				
	レンジA	レンジB	レンジC	レンジD	レンジE
参考例 2	1.1×10^7	1.4×10^7	1.6×10^7	1.2×10^7	1.3×10^8
参考例 3	1.8×10^7	1.6×10^7	1.8×10^7	1.9×10^7	1.3×10^8
実施例 1	1.5×10^7	1.6×10^7	1.9×10^7	1.3×10^7	1.3×10^8
実施例 2	1.6×10^7	1.6×10^7	1.9×10^7	1.3×10^7	1.3×10^8
比較例 1	4.2×10^7	1.7×10^7	1.8×10^7	1.3×10^7	1.3×10^8
比較例 2	1.4×10^7	1.6×10^7	1.9×10^7	1.3×10^7	1.3×10^8
比較例 3	1.4×10^7	1.6×10^7	1.9×10^7	1.9×10^7	2.5×10^8

参考例2と比較例1の結果から、微粒子添加量を増加させると、レンジA(0.11~0.14 μ m)において検出された微粒子の粒子数が大幅に増加することが分かった。また、実施例1と比較例1の結果から、ウレタン化合物が微粒子の離脱防止に有効であることが分かった。

*

20 \times 【0058】また、実施例1~2、比較例1~3の定着性試験、画質試験、流動性試験をその結果を表2にまとめた。

【0059】

【表2】

【表2】

	定着性試験 (定着率)			画質試験 (ボイドの有無)	流動性試験	
	30%省 エネルギー	18%省 エネルギー	標準状態		かさ密度 (g/cm ³)	ページ内 濃度ムラ
実施例 1	95	98	98	なし	0.36	0.15
実施例 2	98	100	100	なし	0.40	0.12
比較例 1	80	85	88	多数	0.40	0.22
比較例 2	98	100	100	なし	0.39	0.40
比較例 3	70	80	85	少し見られた	0.95	0.23

以上のように、本発明のトナー組成物は、低温定着性が優れ、また流動性が高く濃度ムラの少ない、ボイドのない、高画質な画像が得られ、さらに外添材微粒子の離脱がほとんど発生しないので、フラッシュ定着方式に最適であることが分かる。

【0060】

【発明の効果】本発明のトナー組成物は、低温定着性が優れ、また流動性が高く濃度ムラの少ない、ボイドのない、

高画質な画像が得られ、さらに外添材微粒子の離脱がほとんど発生しないので、フラッシュ定着方式に最適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】フラッシュ定着部および吸引部の一例を表わす概略断面図である。

【符号の説明】

50 A：フラッシュ定着部

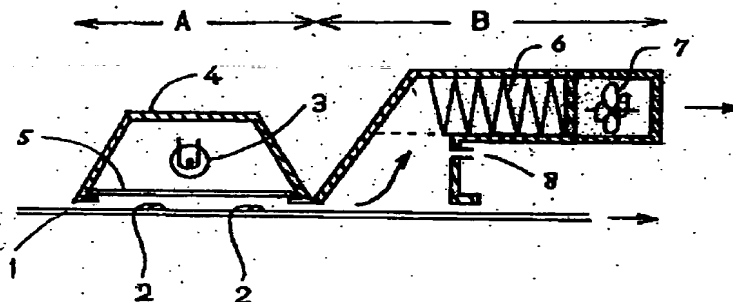
B : 吸引部
 1 : 記録用紙
 2 : トナー像
 3 : フラッシュランプ
 4 : 反射板

* 5 : ガラス板
 6 : 濾布 (フィルタ)
 7 : 排気ファン
 8 : パーティクルカウンタサンプリング部

*

【図1】

【図1.】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.